

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000239488
PUBLICATION DATE : 05-09-00

APPLICATION DATE : 19-02-99
APPLICATION NUMBER : 11042021

APPLICANT : NICHIAS CORP;

INVENTOR : NISHIMOTO KAZUO;

INT.CL. : C08L 63/00 C08K 3/04 C08K 5/24 C08K 5/42 C08K 7/04 C08K 7/14 C08L 79/08
H01M 8/02

TITLE : RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition which can contain a large quantity of a conductive filler comprising e.g. a carbonaceous material powder, is excellent in moldability and gives a molded article having high mechanical strength, and fuel cell separators and sealing material which are obtained by molding the composition.

SOLUTION: The resin composition is obtained by blending (A) 100 pts.wt. resin comprising 5-99 pts.wt. epoxy resin and 95-1 pts.wt. polyimide resin with (B) 40-900 pts.wt. of one or more fillers selected from the group consisting of graphite, Ketjenblack, acetylene black, furnace carbon black and thermal carbon black. The fuel cell separators and sealing material are made from this composition.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239488

(P2000-239488A)

(43) 公開日 平成12年9月5日 (2000.9.5)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 L 63/00
C 0 8 K 3/04
5/24
5/42
7/04

識別記号

F I
C 0 8 L 63/00
C 0 8 K 3/04
5/24
5/42
7/04

テ-マ-ト(参考)
A 4 J 0 0 2
5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に統ぐ

(21) 出願番号 特願平11-42021

(22) 出願日 平成11年2月19日 (1999.2.19)

(71) 出願人 000110804
ニチアス株式会社
東京都港区芝大門1丁目1番26号
(72) 発明者 山田 均
静岡県浜松市新都田1丁目8番1号
(72) 発明者 楠野 勝也
静岡県浜松市新都田1丁目8番1号
(72) 発明者 西本 一夫
静岡県浜松市新都田1丁目8番1号
(74) 代理人 100073874
弁理士 萩野 平 (外3名)

最終頁に統ぐ

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 炭素粉末等の導電性フィラーを多量に含有でき、かつ成形性にも優れ、高い機械的強度とを兼備した成形品が得られる樹脂組成物、並びに前記樹脂組成物を成形して得られる燃料電池用セパレーターやシール材料を提供する。

【解決手段】 A) エポキシ樹脂5～99重量部とポリイミド樹脂95～1重量部とからなる樹脂100重量部に対して、B) 黒鉛、ケッチャンブラック、アセチレンブラック、ファーネスカーポンブラック、サーマルカーポンブラックから成る群より選択される1以上のフィラーを40～900重量部配合して成ることを特徴とする樹脂組成物、並びに前記樹脂組成物からなる燃料用電池用セパレーター及びシール材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) エポキシ樹脂5～99重量部とポリイミド樹脂95～1重量部とからなる樹脂100重量部に対して、B) 黒鉛、ケッチャンブラック、アセチレンブラック、ファーネスカーボンブラック、サーマルカーボンブラックから成る群より選択される1以上のフィラーを40～900重量部配合して成ることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 ポリイミド樹脂が付加型の熱硬化性ポリイミドであることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 ポリイミド樹脂がビスマレイミド型ポリイミドであることを特徴とする請求項2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 p-トルエンスルホン酸、p-キシレンスルホン酸、トルエンスルホン酸メチル、ビリジニウム・p-トルエンスルホネート、ビリジニウム・m-ニトロベンゼンスルホネート、硫酸メチルヒドラジンからなる群より選択される1以上の化合物を、ポリイミド100重量部に対して0.1～5重量部含有することを特徴とする請求項2または3記載の樹脂組成物。

【請求項5】 エポキシ樹脂が、エポキシ当量400以上のエポキシ化合物をベースとすることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項6】 フィラーが膨張黒鉛または粒状黒鉛であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項7】 フィラーの配合量が100～600重量部であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項8】 炭素繊維及び／またはガラス繊維1～100重量部をさらに含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか一項に記載の樹脂組成物から成る燃料電池用セパレーター。

【請求項10】 請求項1～8のいずれか一項に記載の樹脂組成物から成るシール材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、樹脂組成物、並びにそれに基づく燃料電池用セパレーター及びシール材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、燃料の有する化学エネルギーを電気的エネルギーに直接変換する燃料電池に関する需要が高まっている。一般に燃料電池は、電解質を含有するマトリックスを挟んで電極板が配置され、さらにその外側にセパレーターが配置された単位セルを、多数積層した構成となっている。通常、セパレーターの片面には燃料が、もう一方の面には気体酸化剤等が供給されるので、

セパレーターは両者が混合しないよう、気体不透過性に優れることが必要である。また、単位セルを積層して用いるので、セパレーターは高い導電性を有し、かつ強度にも優れることが要求される。

【0003】 従来より、燃料電池用セパレーターとしては、黒鉛シートをプレス成形して得られた成形品、炭素焼結体に樹脂を含浸させた樹脂含浸材、熱硬化性樹脂を不活性雰囲気で焼成して得られるガラス状カーボン、炭素粉末と樹脂を混合後成形した樹脂成形品等が用いられている。例えば特開昭58-53167号公報、特開昭60-37670号公報、特開昭60-246568号公報、特公昭64-340号公報、特公平6-22136号公報、W097/02612号公報には、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂と黒鉛、カーボンから成るセパレーターが；特公昭57-42157号公報には、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂とグラファイト等の導電性物質とから成る双極隔離板が；特開平1-311570号公報には、フェノール樹脂、フラン樹脂等の熱硬化性樹脂に膨張黒鉛及びカーボンブラックを配合して成るセパレーターが；特開平8-259767号公報にはエチレン-酢酸エチル共重合体等にカーボンブラックを含有させた導電性プラスチック板が、それぞれ開示されている。また、特開平8-31231号公報には、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂にケッチャンブラック及び真球状黒鉛を配合して得られる成形品が開示され、樹脂として芳香族ポリイミド等が記載されている。

【0004】 また、黒鉛やカーボンブラック等のフィラーは、シール材料用の原料としても用いられる。例えばカーボンブラックをゴム等のポリマーに充填すると、ポリマーの溶剤膨潤度を改善し、また、強度、耐摩耗性等の特性を付すことができる。黒鉛は、その優れた摺動性とフランジ表面へのなじみ性故、単体でまたはポリマーとの複合材の形で、パッキンやガスケット等のシール材料として用いられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、燃料電池用セパレーターとして樹脂含浸材を使用する場合、燃料ガス等を流通させるチャンネル（溝）を形成するためには切削加工が必要となり、製造に手間とコストがかかる。また、ガラス状カーボンを用いると焼成前に製品形状への成形加工が可能となるが、焼成時の寸法収縮等、寸法安定性の点で問題が生じる。また、樹脂成形品は、成形が容易であるが、樹脂の電気絶縁性の故に導電性に劣る欠点があり、これを改善すべく炭素粉末等のフィラーを多量充填すると、成形が困難または不可能となる。

【0006】 一方、シール材料においても、フィラーの多量充填は様々な利点をもたらす。例えばカーボンブラックをゴム中に多量充填し、耐ガス透過性を改善することができる。特に黒鉛系シール材料においては、高い摺動性や表面なじみ性を得る上で、黒鉛配合率をできるだけ高めることが望ましい。しかし、フィラーの多量充填

を行うと、同様に成形性の悪化等の問題が生じる。

【0007】本発明は上記の状況に鑑みてなされたものであり、フィラーを多量に含有でき、かつ成形性にも優れ、高い導電性と機械的強度とを兼備した成形品が得られる樹脂組成物を提供すること、並びに前記樹脂組成物を成形して得られる燃料電池用セパレータやシール材料を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、炭素粉末等のフィラーとの複合化に使用する樹脂について検討した結果、エポキシ樹脂とポリイミド樹脂とを併用することによって、フィラーの含有量を高めても成形が容易で、燃料電池用セパレーターとして十分に高い導電性と機械的強度が得られ、またシール材料として十分に高い摺動性や表面なじみ性が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち本発明は、上記の目的を達成するために、A) エポキシ樹脂5～99重量部とポリイミド樹脂95～1重量部とからなる樹脂100重量部に対して、B) 黒鉛、ケッチャンブラック、アセチレンブラック、ファーネスカーボンブラック、サーマルカーボンブラックから成る群より選択される1以上のフィラーを40～900重量部配合して成ることを特徴とする樹脂組成物を提供する。また、上記樹脂組成物を成形して得られる燃料電池用セパレータ及びシール材料を提供する。

【0010】ここで、樹脂成分としてエポキシ樹脂とポリイミド樹脂とを併用することが、本発明の重要な要件である。後記する実施例でも示すように、エポキシ樹脂のみあるいは他のポリマーをベースポリマーとする樹脂組成物では、得られる成形品は高温での強度が不十分となる。これに対して本発明に従い、エポキシ樹脂とポリイミド樹脂とのブレンドをベースポリマーとする樹脂組成物は、良好な導電性と機械的強度（特に、熱間での強度に優れる）とを兼備する成形品が得られる。また、ブレンドによっては、ポリイミド樹脂のみをベースとする場合と比べても優れた強度を発現し、あるいはよりマイルドな条件で成形を行うことができる。更に、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂は通常、絶縁体として用いられるようなポリマーであるにも拘わらず、これらを成分とする本発明の樹脂組成物は導電性が良好である。樹脂自体の電気抵抗がエポキシ樹脂やポリイミドよりも小さいポリマーを用いても、複合材の導電性は必ずしも良好にならないことを考えると、これは全く予期されなかつたことである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳細説明する。本発明の樹脂組成物に使用されるエポキシ樹脂は公知の物で構わない。また本発明においてエポキシ樹脂とは、多官能性エポキシ化合物と硬化剤との反応で形成される構造体、並びに該構造体を与えるエポキシ化合物及

び硬化剤全てを包含する。以後、反応前のエポキシ化合物をエポキシ樹脂前駆体、反応により生じた構造体をエポキシ硬化物と言うことがある。また、本発明の組成物におけるエポキシ樹脂量とは、エポキシ硬化物の重量に等しい。

【0012】エポキシ樹脂前駆体としては、種々の公知の化合物を使用することができる。例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル型、ビスフェノールFジグリシジルエーテル型、ビスフェノールSジグリシジルエーテル型、ビスフェノールADジグリシジルエーテル型、レゾルシノールジグリシジルエーテル型等の2官能性エポキシ化合物；フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型等の多官能性エポキシ化合物；さらには、エポキシ化大豆油のような線状脂肪族エポキシ化合物、環式脂肪族エポキシ化合物、複素環式エポキシ化合物、グリシジルエステル系エポキシ化合物、グリシジルアミン系エポキシ化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。ハロゲン等の置換基を有する化合物、芳香環が水素化された化合物をも使用することができる。また、そのエポキシ当量、分子量、エポキシ基数等にも、特に制限はない。しかしながら、エポキシ樹脂前駆体として、エポキシ当量が約400以上、特に約700以上のエポキシ化合物を主に使用すると、可使時間を長くすることができる。また、それら化合物は常温で固体である故、粉体成形を行う場合には取り扱いが容易となる。複数のエポキシ化合物を併用することも可能である。例えばエポキシ当量200程度の、網目密度の高い硬化物を与えるエポキシ樹脂前駆体を、エポキシ当量900程度の、可使時間の長い前駆体に混入させ、粉体として、あるいは可使時間のやや長い液状物として取り扱うことができる。

【0013】これらエポキシ樹脂前駆体は、硬化剤と反応することによって、エポキシ硬化物を生成する。硬化剤も各種公知の化合物を使用することができる。例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の脂肪族、脂環式、芳香族のポリアミンまたはその炭酸塩；無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ドデシル無水コハク酸、無水ビロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、ポリアゼライン酸無水物等の酸無水物；フェノールノボラックのようなポリフェノール；ポリメルカブタン；トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、イミダゾール、エチルメチルイミダゾール等のアニオン重合触媒；BF₃やその錯体のようなカチオン重合触媒；さらには熱分解や光分解によって上記化合物を生成する潜在性硬化剤等が挙げられるが、これらに限定されない。複数の硬化剤を併

用することもできる。上記の内、ポリアミンやその炭酸塩、酸無水物、ポリフェノール、ポリメルカプタン等の硬化剤は、自身がエポキシ化合物と重付加反応してエポキシ硬化物を構成するので、重付加型硬化剤と呼ばれる。重付加型硬化剤の過不足は未反応官能基の残存につながる故、添加量には適正域が存在する。一般に、エポキシ樹脂前駆体のエポキシ基1個当たり0.7~1.2当量の、特に0.8~1.1当量の重付加型硬化剤を使用するのが好ましい。一方、アニオン重合触媒及びカチオン重合触媒は、エポキシ基の付加重合触媒として作用するものであり、硬化構造には組み込まれない。それ故、適正添加域は存在せず、添加量は反応速度に応じて決定することができる。これら触媒は、触媒型硬化剤あるいは付加型硬化剤と呼ばれる。尚、先記したように、本発明の組成物においてエポキシ樹脂量とは、エポキシ硬化物の重量を指しているが、これは使用したエポキシ樹脂前駆体と重付加型硬化剤との合計重量に等しい。これら硬化剤の種類、量とエポキシ樹脂前駆体の種類を種々に選択することにより、エポキシ樹脂の硬化速度を任意に変化させることができる。当業者であれば、所望の硬化条件に合わせ、前駆体や硬化剤の種類及び使用量を決定することは容易であろう。

【0014】一方、ポリイミド樹脂もまた、公知のもので構わない。また本発明においてポリイミドとは、分子内にイミド基($(\text{CO})_2\text{N}-$)を有するポリマーの総てを包含する。例としてポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等の熱可塑性ポリイミド；(全)芳香族ポリイミド等の非熱可塑性ポリイミド；熱硬化性ポリイミド、例えばビスマレイミド型ポリイミド、アリルナジイミド等のナジック酸型ポリイミド、アセチレン型ポリイミド等が挙げられるが、これらに限定されない。複数のポリイミドを併用することもできる。例えば、特開平4-282565号公報、特開平8-31231号公報に記載されているような芳香族ポリイミド、特に特開平6-145639号及び特開平8-73832号公報記載の α 、 ω -アルキレンビス(トリメリテート二無水物)とジアミンとの重結合により得られるポリイミドを用いてもよく；また、特開平4-145197号公報記載のポリアミドイミド(熱可塑性ポリイミド)を使用することもできる。

【0015】しかしながら本発明においては、熱硬化性ポリイミドの使用が好ましい。熱硬化性ポリイミドは、熱可塑性ポリイミドや非熱可塑性(芳香族)ポリイミドに比べ、加工が容易であるという利点を有する。高温特性は非熱可塑性ポリイミドと比べれば劣るもの、各種有機ポリマーの内では極めて良好な部類である。しかも硬化の際にボイドやクラックを殆ど発生しないので、本発明の樹脂組成物の成分として好適である。熱硬化性ポリイミドは例えば、末端に不飽和基を有する低分子量のモノマーまたはオリゴマーをプレポリマーとし、これを付加反応、縮合反応、ラジカル反応を介して三次元架橋

することによって得ることができる。例えば、特公平2-213052号公報に記載されているような縮合型のポリイミド(水を放出)も使用できる。本発明はまた、ポリイミド樹脂が上記プレポリマーの形態にあるものをも包含する。

【0016】本発明のより好ましい態様においては、付加型の熱硬化性ポリイミド、例えばアリルナジイミド型、マレイミド型、トリアジン型、またはマイケル付加型等のポリイミドを使用する。付加型のポリイミドは、プレポリマー(低分子量モノマーまたはオリゴマー)中の不飽和基の付加反応によって硬化が進行する。それ故、硬化時に縮合水その他の揮発性物質が生じず、気泡やクラックのない組成物を与える。付加型ポリイミドのプレポリマーは、例えばアリルナジック酸無水物とジアミン(ヘキサメチレンジアミン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、 α -キシリレンジアミン等)との反応、アリルナジック酸無水物とヒドロキシフェニルアミンやアリルアミンとの反応、無水マレイン酸等とジアミン(例えばジアミノジフェニルメタン等)との反応、ビニルベンジル化合物等とマレイミド等との反応によって得ることができる。また、丸善石油化学(株)より「BAN I」の商標で、東芝ケミカル(株)より「イミダロイ(KI R)」の商標で、それぞれ市販もされている。これらの内でも特に、ビスマレイミド系のポリイミドが好ましい。一般にビスマレイミド型ポリイミドは硬化が迅速であり、それ故成形に際して過酷な条件を選定する必要がない。

【0017】本発明の樹脂組成物において、成分A)の樹脂は、上記エポキシ樹脂5~99重量部と、上記ポリイミド樹脂95~1重量部から成る。この範囲外では、両樹脂の併用により生じる利点が僅かである。エポキシ樹脂：ポリイミド樹脂の重量比は、好ましくは97:3~30:70、より好ましくは95:5~50:50、特に好ましくは90:10~60:40である。

【0018】本発明の樹脂組成物はまた、黒鉛、ケッテンブラック、アセチレンブラック、ファーネスカーボンブラック、サーマルカーボンブラックから成る群より選択される1以上のフィラーを必須成分とする。これらのフィラーを、以下で導電性フィラーと言うことがある。導電性フィラーとしてこれらのカーボン系のものを用いることより、組成物の耐腐食性を高め、また、燃料電池用セバレータやシール材料等に用いられる際にも副反応を防止することができる。これらの内、ケッテンブラック、アセチレンブラックは導電性フィラーとして開発されたものであり、それぞれ天然ガス等の不完全燃焼、アセチレンの熱分解により得られる。また、ファーネスカーボンブラックは炭化水素油や天然ガスの不完全燃焼により得られるフィラーであり、粒径に応じてSAF, I SAF, II SAF, HAF, FF, FEF, MAF, GPF, SRF, CF等に分類される。また、サ

一マルカーボンブラックは天然ガスの熱分解により得られる大粒子径のカーボンであり、例としてFTカーボン、MTカーボン等が挙げられる。

【0019】本発明においてはこれら導電性フィラーのいずれを用いても良く、また、複数のフィラーを併用することも可能であるが、より好ましくは黒鉛またはケッテンブラックを、特に好ましくは黒鉛を使用する。黒鉛の種類に特に制限はなく、粒状黒鉛、鱗片状黒鉛、膨張黒鉛、コロイド黒鉛等、どのような形態の黒鉛もを使用することができる。フッ化グラファイト、または各種金属原子、ハロゲン原子、ハロゲン化合物等をインタークレートしたグラファイト層間化合物の使用も可能である。ここで、膨張黒鉛とは黒鉛結晶構造の層間を拡張処理したもので、極めて嵩高いものとなっている。膨張黒鉛としては、好ましくは嵩比重が0.3程度以下、より好ましくは0.1程度以下、特に好ましくは0.05程度以下のものを使用する。これら膨張黒鉛を用いると、導電性、潤滑性が特に良好となる。上記した黒鉛の中でも膨張黒鉛が、次いで粒状黒鉛が、特に好ましい。

【0020】導電性フィラーの配合量は、成分A)の樹脂100重量部に対し、40～900重量部とする。導電性フィラーの配合量が40重量部を下回ると満足な導電性が得られず、900重量部を越えると強度あるいは成形上の点で問題を生じる。これらの点を考慮すると、導電性フィラーの配合量はより好ましくは60～800重量部、さらに好ましくは100～600重量部、特に好ましくは150～400重量部程度である。

【0021】本発明の樹脂組成物は、繊維を添加することにより、得られる成形品を強化することも可能である。例えば、炭素繊維やガラス繊維を、成分A)の樹脂100重量部に対して1～100重量部、特に10～50重量部程度配合すると、得られる成形品の強度、特に耐衝撃性を改善することができる。炭素繊維、ガラス繊維の種類に特に制限はなく、種々の公知の繊維を使用することができる。他に、綿、羊毛、絹、麻、ナイロン繊維、アラミド繊維、ビニロン(ポリビニルアルコール)繊維、ポリエステル繊維、レーヨン繊維、アセテート繊維、フェノール-ホルムアルデヒド繊維、ポリフェニレンサルファイド繊維、アクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリウレタン繊維、テトラフロロエチレン繊維等の繊維を使用することも可能である。しかしながら本発明においては、炭素繊維、特にPAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維を使用するのが好ましい。このことによって、組成物の導電性を殆ど損なわずに強度を改善することができる。

【0022】繊維の形状にも特に制限はないが、好ましくは長さが約0.01～100mm、特に約0.1～20mmの範囲内の繊維を使用する。繊維長さが100mmを越えると成形が難しく、また表面を平滑にし難くなり、0.01mmを下回ると補強効果が期待できなくなる。

【0023】本発明の樹脂組成物は、種々の慣用の方法によって製造することができる。例えば、エポキシ樹脂及びポリイミドまたはそれらのプレポリマーを加熱溶融または溶剤に溶解させて、導電性フィラー等を添加する。あるいは、エポキシ及びポリイミド(プレポリマー)粉末と導電性フィラーとをそのまま混練しても良い。このようにして得られた本発明の樹脂組成物は、種々の慣用の手段により、各種形状へと成形することができる。例えばエポキシ及びポリイミドのプレポリマーを導電性フィラーの存在下、所定形状へと直接重合させることによって；また、ポリイミドが熱可塑性のものである場合、射出成形、押出成形、トランスファー成形、ブロー成形、プレス成形、射出プレス成形、押出射出成形等、熱可塑性樹脂の分野で汎用の種々の成形法によって；ポリイミドが熱硬化性のものである場合、原料の種類に応じて種々の温度で種々の時間加熱プレスすることによって、それぞれ成形することができる。放射線、電子線、紫外線による硬化法を探ることもできる。また、これらの成形法を複数組み合わせても良い。例えば射出成形や押出成形により得られた熱可塑性ポリイミドベースの成形品を、熱硬化性ポリイミドベースの成形品と溶融接着させることも出来；押出成形等により得られたシート状物をプレス成形等によって複雑な凹凸形状の物品へと本成形することもできる。また、成形品を加熱オーブン、電子線照射等によって二次架橋させることも可能である。当業者であれば、用途及び形状に応じ、好ましい成形法及び成形条件を選定することは容易であろう。

【0024】また、本発明においては、ポリイミド樹脂として熱硬化性ポリイミドを用い、かつエポキシ樹脂とポリイミド樹脂とを硬化速度がほぼ同じものを選定するのが好ましい。このことは、例えば成形温度、エポキシ樹脂前駆体の種類、エポキシ硬化剤の種類・量を選択することによって達成することができる。その際に特定の化合物を添加し、熱硬化性ポリイミド側の硬化条件を変化させることも可能である。例えばp-トルエンスルホン酸、p-キシレンスルホン酸、トルエンスルホン酸メチル、ビリジニウム・p-トルエンスルホネート、ビリジニウム・m-ニトロベンゼンスルホネート、硫酸メチルヒドラジン等の化合物を、ポリイミド100重量部に対して0.1～5重量部程度加えることにより、硬化温度、硬化時間を低減させることができる。

【0025】尚、成分A)の樹脂中に占めるポリイミド樹脂の比率が低い場合、例えば約5～40重量%、特に約5～20重量%の場合には、ポリイミドが殆ど硬化しないような条件、例えば150～180°C程度でプレスしてエポキシ樹脂のみを硬化させ、ポリイミド成分は後にオーブン中等で架橋させても良い。こうすることによって、プレス作業をより安全なものとし、かつ作業効率を高めることができる。また、プレス性能を上回る温度で

架橋を行うことも可能となる。

【0026】本発明の樹脂組成物には、更に、任意的成分として他のポリマー、例えばP E T、P B T、ポリエスチル系熱可塑性エラストマー、低分子量ポリエスチル、ポリアミド、ニトリルゴム、アクリルゴム等；他の充填材、例えばシリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、粘度鉱物等のフィラー、顔料等；さらには分散剤、例えばジエチレングリコールモノステアレート、モノエタノールアミン、ジエチレングリコール、パインタル、老化防止剤例えば各種フェノール系、アミン系老化防止剤、カップリング剤、例えばアミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、ウレアドプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、相容化剤、難燃剤、表面平滑剤、脂肪酸、例えばステアリン酸やそのエステル、フタル酸エスチル等の可塑剤、プラスチック粉末、加工助剤等を配合することもできる。これらの内、エラストマー成分の添加は、耐衝撃性が要求される場合に特に有利である。

【0027】本発明の樹脂組成物は、導電性及び強度、特に高温での強度が高い成形品が得られるという利点を有する。また、耐熱性、耐溶剤性等の点でも優れている。特に、付加型の熱硬化性ポリイミドを用いた場合には、成形加工が容易であり、溶剤を用いる必要もない（但し、所望によって使用しても良い）。また、本発明の樹脂組成物は、上記の理由故、燃料電池用セパレーターの材料として最適である。さらに、導電性フィラーの種類、配合量を調整し、有機P T C材料として使用することも可能である。本発明の樹脂組成物の内、成分B)の導電性フィラーとして黒鉛、特に膨張黒鉛を用いたものは、気体不透過性等に優れる上、良好な摺動性や表面なじみ性を有する。それ故、シール材料、特にパッキンとして有用である。本発明はまた、上記樹脂組成物から成る燃料電池用セパレーター、及び上記樹脂組成物の内カーボン系のものを導電性フィラーとする組成物から成るシール材料をも包含する。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例1～5、比較例1～6】

・サンプルの調製

下記に示す樹脂及び表1に示す導電性フィラーを用いて、表1に示す配合割合にて各種の樹脂組成物を作製した。

E P X-1：油化シェルエポキシ（株）のビスフェノールA型エポキシ樹脂前駆体「エピコート828」（エポキシ当量184～194、常温で液状）

E H-1：油化シェルエポキシ（株）の酸無水物タイプのエポキシ硬化剤「エピキュアYH-308H」（中和当量約91、融点約85°C）

I M I-1：丸善石油化学（株）の付加型熱硬化性ポリイミド「B A N I-M」（アリノルボルネン骨格を有するナジック酸型イミドモノマー、融点75°C、体積固有抵抗 $1.74 \times 10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重1.13）

P A-1：三菱エンジニアリングプラスチックス（株）のポリアミド6「ノバミッド1012C2」（体積固有抵抗 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重1.14）

P A-2：三菱エンジニアリングプラスチックス（株）のポリアミド6.6「ノバミッド3010」（体積固有抵抗 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重1.15）

P B T：三菱エンジニアリングプラスチックス（株）のポリブチレンテレフタレート「ノバドウル5010」（体積固有抵抗 $1 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、熱変形温度60°C、比重1.31）

T P E E：東レ・デュポン（株）のポリエスチル系熱可塑性エラストマー「ハイトレル4047P」（体積固有抵抗 $1.8 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重1.15）

【0029】樹脂組成物の作製にあたり、上記の樹脂を加熱装置を備えたミルに入れ、溶融温度以上の温度にて30 rpmで混練しながら、膨張黒鉛等の導電性フィラーを添加した。全15分間混練後、混練物を取り出して型内に所定量充填し、熱プレスにて $100 \times 100 \times 2$ mmのシートに成形した。この際、フィラー添加の容易さ、プレス後のシート状態（割れや流れ跡、表面剥離等の有無）を評価し、サンプル調製容易さの指標とした（表1中の○はフィラー添加が容易またはシート状態が良好であったことを、×はその逆であったことを示す。）尚、熱プレスの条件は、実施例1～5、比較例1、2では $200^{\circ}\text{C} \times 30$ 分間、比較例3～6では $130 \sim 150^{\circ}\text{C} \times 2$ 分間である。次いで、成形品から試験片を打ち抜き、曲げ強さ及び体積固有抵抗率を、それぞれASTM D790、JIS K7194に従い測定した。測定結果を表1に示す。尚、実施例No.において「比」が付されているものは、比較例である。

【0030】

【表1】

表 1 各サンプルの配合と物性

| 実施例 No. | 比1 | 1 | 2 | 3 | 4 | 比2 | 比3 | 比4 | 比5 | 比6 | 5 |
|-----------------------------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 配 合 (重 量 部) | EPX-1 | 13.9 | 11.1 | 8.3 | 5.6 | 2.8 | — | — | — | — | 11.1 |
| | EH-1 | 11.1 | 8.9 | 6.7 | 4.4 | 2.2 | — | — | — | — | 8.9 |
| | IMI-1 | — | 5.0 | 10.0 | 15.0 | 20.0 | 25.0 | — | — | — | 20.0 |
| 量 部 (重 量 部) | PA-1 | — | — | — | — | — | 25.0 | — | — | — | — |
| | PA-2 | — | — | — | — | — | — | 25.0 | — | — | — |
| | PBT | — | — | — | — | — | — | — | 25.0 | — | — |
| 物 性 | TPEE | — | — | — | — | — | — | — | — | 25.0 | — |
| | 膨張黑鉛 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 50.0 |
| | ケイチエンブライク | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 10.0 |
| 調 製 | p-トルエンスルホン酸 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | — | — | — | 0.25 |
| | フィラー混練 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | × | × | × | △ |
| | シート状態 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | × | ○ | △ |
| 物 性 | 体積固有抵抗* | 2.4 | 2.3 | 2.4 | 2.2 | 2.0 | 2.1 | 70 | 80 | 120 | 47 |
| | 曲げ強さ* | 231 | 248 | 269 | 247 | 211 | 191 | 187 | 153 | 134 | 197 |
| | | | | | | | | | | | 203 |

注) * : $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ # : kg f/cm^2 実施例1~5、比較例1、2の硬化条件: 200°C × 30分

【0031】また、実施例1~4、比較例1、2の曲げ試験の結果を、樹脂成分中のポリイミド重量百分率に対してプロットしたグラフを図1に示す。尚、図中、点線は、曲げ強さが(エポキシ:ポリイミド)比に対して一次関数で表される関係にある(即ち、成形性を示す)と仮定した場合のプロットを示す。本発明に従い樹脂成分としてエポキシ樹脂とポリイミド樹脂とを併用するサンプルは、いずれか一方の樹脂のみをベースとするサンプルと比べ、高導電性を保ちながら曲げ強さが改善されていることが明らかである。フィラー充填の容易さ、成形後のシートの状態も良好で、樹脂組成物の調製、成形が容易であることが分かる。また、実施例で用いた原料ポリイミド樹脂自体の体積抵抗率は、比較例で用いたPA-1、PA-2、PBT及びTPEEよりも高い。エポキシ樹脂硬化物の体積抵抗率も、 $10^{11} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ と、さして低くはない。それにも拘わらず得られる成形品が良好な導電性を有することは、予想外の結果となった。また、実施例4に見られるように、本発明に従うサンプルは、導電性フィラーの種類を変えて高い強度と導電性

を示す。

【0032】[実施例6~12、比較例7、8] 粉体成形の手法を用い、サンプル調製を行った。表2記載の配合原料を秤量し、ジューサーミキサーを用いて混練した。尚、表2中の略号は、以下の原材料を示す:

EPX-2: ソマール(株)の粉体エポキシ樹脂「F-6136」(ビスフェノールA型ノボラックタイプのエポキシ樹脂前駆体とジシアソジアミド硬化剤との混合物)

IMI-2: 東芝ケミカル(株)の付加型熱硬化性ポリイミド「KIR-30」(ビスマレイミド型ポリイミドプロポリマー、軟化温度約120°C 体積固有抵抗 $\geq 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 、比重1.3)

得られた粉体状混合物を加熱プレスにて200°C × 5分間硬化させてシートを得、これをオーブン中で190°C × 5hで二次架橋した。得られた各サンプルのシート状態及び物性を表2に示す。尚、実施例No.において「比」とあるのは、比較例である。

【0033】

【表2】

表 2 各サンプルの配合と物性

| 実施例 No. | | 比7 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 比8 |
|-----------|-----------|--------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| 配合 | EPX-2 | 25.0 | 22.5 | 21.25 | 20.0 | 17.5 | 15.0 | 10.0 | 5.0 | - |
| | IMI-2 | - | 2.5 | 3.75 | 5.0 | 7.5 | 10.0 | 15.0 | 20.0 | 25.0 |
| | 膨張黒鉛 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 |
| シート 状態 | 膨れ(個) | 5~6 | 2~3 | 1~2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5~6 |
| | 剥離の有無 | 有り | 僅か | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 僅か |
| 物性 | 体積占有抵抗* | 0.9 | 0.9 | 1.1 | 1.0 | 1.0 | 0.9 | 0.8 | 0.9 | 0.9 |
| | 曲げ 強さ* | 25±1°C | 485 | 475 | 457 | 499 | 523 | 627 | 584 | 532 |
| | 100°C | 324 | 351 | 385 | 481 | 466 | 429 | 433 | 406 | 412 |

注) \$:重量部 *:mΩ·cm #:kgf/cm²
硬化条件: 200°C×5分+190°C×5時間

【0034】また、実施例6~12、比較例7、8の100°Cでの曲げ試験の結果を、樹脂成分中のポリイミド重量百分率に対してプロットしたグラフを図2に示す。尚、図中、点線は、曲げ強さが(エポキシ:ポリイミド)比に対して一次関数で表される関係にある(即ち、加成性を示す)と仮定した場合のプロットを示す。本発明に従い樹脂成分としてエポキシ樹脂とポリイミド樹脂とを併用するサンプルは、いずれか一方の樹脂のみをベースとするサンプルと比べ、高導電性を保ちながら曲げ強さが改善されていることが明らかである。シート状態を見ても、膨れや剥離が少なく、成形が容易であることが示唆される。

【0035】[実施例13~15、比較例9~14]下記のエポキシ樹脂及び硬化剤とIMI-1、2を用い、実施例6~12と同様の操作を行った。但し二次架橋は行っていない。

EPX-3: 油化シェルエポキシ(株)のビスフェノールA型エポキシ樹脂前駆体「エピコート1004」(エポキシ当量875~975、軟化点97°C)

EPX-4: ソマール(株)の粉体エポキシ樹脂「F-6976」(ビスフェノールA型ノボラックタイプのエポキシ樹脂前駆体と酸無水物系及びフェノール系硬化剤との混合物)

EX-2: 油化シェルエポキシ(株)のイミダゾールタイプのエポキシ硬化剤「エピキュアEMI24」(2-エチル-4(5)-メチルイミダゾール)

尚、実施例15及び比較例9は、樹脂を予めTHF(テトラヒドロフラン)に溶解させて膨張黒鉛に含浸させ、THFを乾燥させた後、プレスでの硬化成形を行った。配合、硬化条件及び物性試験結果を、表3に示す。

【0036】

【表3】

表 3 各サンプルの配合と物性

| 実施例 No. | | 比9 | 13 | 比10 | 比11 | 14 | 比12 | 比13 | 15 | 比14 |
|---|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 配 合 量 重 量 部 分 物 性 | EPX-3 | 21.6 | 17.3 | — | — | — | — | — | — | — |
| | EPX-4 | — | — | — | 25.0 | 20.0 | — | — | — | — |
| | EPX-1 | — | — | — | — | — | — | 25.0 | 12.5 | — |
| | EH-1 | 3.4 | 2.7 | — | — | — | — | — | — | — |
| | EH-2 | — | — | — | — | — | — | 1.0 | 0.5 | — |
| | IMI-1 | — | 5.0 | 25.0 | — | — | — | — | — | — |
| | IMI-2 | — | — | — | — | 5.0 | 25.0 | — | 12.5 | 25.0 |
| | 膨張黒鉛 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 | 75.0 |
| 硬 化 化 物 性 | p-トルエンスルホン酸 | — | 0.05 | 0.25 | — | — | — | — | — | 0.25 |
| | プレス 温度 (°C) | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 190 | 190 | 190 |
| | 硬化 時間 (分) | 30 | 30 | 30 | 5 | 5 | 5 | 10 | 10 | 10 |
| 物 性 | 体積電荷抵抗* | 1.2 | 1.2 | 0.9 | 1.5 | 1.0 | 0.8 | 0.8 | 0.9 | 1.2 |
| | 曲げ 25±1°C | 323 | 359 | 347 | 397 | 543 | 529 | 182 | 332 | 325 |
| | 強さ# 100°C | — | — | — | 192 | 324 | 412 | — | — | — |

注) * : mΩ · cm #: kgf/cm²

【0037】エボキシ樹脂及び硬化剤、ポリイミド樹脂の種類を変えて、本発明に従い両樹脂を併用するサンプルが良好な導電性を保ちながら大きな曲げ強さを示すことが分かる。

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、成形が容易で、強度、導電性に優れる樹脂組成物、並びにそれより成る燃料用電池用セパレーター及びシール材

料が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～4、比較例1、2の曲げ試験の結果を樹脂成分中のポリイミド重量百分率に対してプロットしたグラフである。

【図2】実施例6～12、比較例7、8の100°Cでの曲げ試験の結果を樹脂成分中のポリイミド重量百分率に対してプロットしたグラフである。

